



D2

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 39 686 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 23 F 15/00

⑳ Aktenzeichen: 199 39 686.8
㉔ Anmeldetag: 20. 8. 1999
④③ Offenlegungstag: 22. 2. 2001

DE 199 39 686 A 1

㉑ Anmelder:
DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und
Biotechnologie eV, 60486 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Schütze, Michael, Prof. Dr.-Ing., 63741
Aschaffenburg, DE; Fürbeth, Wolfram, Dr., 61169
Friedberg, DE; Lang, Christian, Dr.-Ing., 81737
München, DE; Dettenwanger, Franz, Dr., 60486
Frankfurt, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	198 00 310 A1
DE	197 09 165 A1
DE	44 07 366 A1
DE	43 34 639 A1
EP	06 58 525 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung korrosionsschützender Überzüge auf metallischen Werkstoffen auf der Basis nanoteiliger Pulver
- ⑤⑦ Metalloberflächen müssen unter aggressiven Bedingungen gegen Korrosion geschützt werden. Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung korrosionsschützender Überzüge auf metallischen Werkstoffen unter Verwendung nanoteiliger Pulver von Metallen oder Oxiden. Die Schichtaufbringung erfolgt in einem mehrstufigen Verfahren, welches das thermische Aufsintern der Nanopulver als zentralen Schritt beinhaltet bzw. eine derartig hergestellte Schutzschicht.

DE 199 39 686 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung korrosionsschützender Überzüge auf metallischen Werkstoffen unter Verwendung nanoteiliger Pulver von Metallen oder nichtmetallisch-anorganischen Substanzen bzw. eine derartig hergestellte Schutzschicht.

Reaktive Gebrauchsmetalle wie un- und niedriglegierter Stahl, Aluminium und Aluminiumlegierungen sowie Magnesium und Magnesiumlegierungen sind unter aggressiven Bedingungen durch geeignete Verfahren gegen einen Korrosionsangriff zu schützen. Hierzu werden neben organischen Beschichtungen auch metallische und nichtmetallisch-anorganische Überzüge eingesetzt. Solche Überzüge werden üblicherweise aus Lösungen elektrolytisch oder chemisch auf der Metalloberfläche abgeschieden, was zu sehr dünnen Schichten führt, welche unter stark aggressiven Bedingungen keinen ausreichenden Schutz bieten. Unter solchen Bedingungen, wie sie z. B. in Rauchgasreinigern auftreten, werden bislang entweder kostenintensive Plattierungen mit z. B. Ta (chemischer Apparatebau) oder andere aufwendige Verfahren wie z. B. Gummierungen, Kunststoffauskleidungen (Rauchgasreinigung) als Korrosionsschutzmaßnahmen verwendet, oder es werden bereits als Basismaterial höher korrosionsbeständige und damit ebenfalls kostenintensivere Werkstoffe verwendet (Automobil-Auspuffrohre). Preisgünstige Beschichtungen gibt es für die o.a. Anwendungsbereiche bis heute nicht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung korrosionsschützender Überzüge für Metalle unter aggressiven Bedingungen zu schaffen, welches eine preisgünstige und beständigere Alternative zu den genannten herkömmlichen Verfahren darstellt. Ferner besteht die Aufgabe, eine Lösung zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen und eine entsprechende Schutzschicht zu entwickeln.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird durch die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung korrosionsschützender Überzüge für Metalle gelöst, bei dem auf die metallische Oberfläche ein nanoteiliges metallisches oder nichtmetallisch-anorganisches Pulver oder Pulvergemisch in einer organischen Trägermatrix aufgebracht wird (Verfahrensschritt a), bei dem dann die organische Matrix bei 300 bis 600°C verdampft oder verbrannt wird (Verfahrensschritt b) und bei dem das verbleibende nanoteilige Pulver bei 300 bis 900°C zu einer geschlossenen Schicht gesintert wird, die vorzugsweise eine Dicke von 50 nm bis 100 µm hat (Verfahrensschritt c).

Nanokristalline Materialien versprechen eine hohe Korrosionsbeständigkeit durch starke Erweiterung des Passivbereiches hin zu höheren Durchbruchpotentialen, so daß sie auch für sehr aggressive Medien geeignet sind. Weiterhin zeichnen sich nanoteilige Pulver durch eine sehr hohe Sinteraktivität aus, wodurch eine thermische Schichtherstellung bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur ermöglicht wird. So sintert nanoteiliges Tantal-Pulver bei etwa 700–900°C (Schmelzpunkt von Ta: 2996°C).

Verfahrensschritt (a)

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ein nanoteiliges metallisches oder nichtmetallisch-anorganisches Pulver in eine organische Trägermatrix gebracht, wobei je nach Reaktivität des Pulvers Schutzgas angewendet werden muß. Das Metallpulver ist dann in der organischen Matrix auf die Substratoberfläche aufzubringen, wobei diese zuvor vorteilhafterweise entfettet wird. Nanoteilige Pulver sind hierbei solche mit einem Teil-

chendurchmesser von weniger als 1000 nm, vorzugsweise 100 nm. Beispiele für metallische Pulver sind Tantal, Aluminium oder Titan, an nichtmetallisch-anorganischen Pulvern können zum Beispiel Siliciumoxid, Boroxid, Aluminiumoxid wie auch Carbide, Nitride und Boride eingesetzt werden. Neben den reinen Substanzen werden auch Gemische verschiedener Pulver verwendet, wobei die Mischungsverhältnisse so eingestellt werden können, daß besonders niedragschmelzende Eutektika ausgenutzt werden.

Durch die Einbringung in eine organische Matrix wird zum einen die Reaktivität des Pulvers erniedrigt, zum anderen werden aber auch Koagulationseffekte vermindert und die gleichmäßige Aufbringung auf die Metalloberfläche ermöglicht. Als Trägersubstanz haben sich insbesondere Paraffin oder andere höhermolekulare Wachse als geeignet erwiesen. Entscheidend für die Eignung ist hierbei auch die Viskosität der organischen Substanz.

Die Aufbringung des in der organischen Matrix befindlichen Pulvers erfolgt in nicht-elektrochemischer Weise, also durch Tauchen des Metalls in die Suspension, durch Aufstreichen der Suspension auf die Metalloberfläche, durch Spritzen oder andere geeignete Verfahren.

Verfahrensschritt (b)

Zur weiteren Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dann die organische Matrix auf thermischem Wege um die Partikel herum zu entfernen, so daß das Nanopulver alleine zum Aufsintern vorliegt. Der beschichtete Werkstoff wird hierzu durch geeignete Wärmeeinbringung an der Oberfläche auf 300 bis 600°C erwärmt.

Die einzustellende Temperatur ist von der Art der verwendeten organischen Trägersubstanz abhängig, sie muß zu einer vollständigen Vertreibung der Trägersubstanz führen.

Die Wärmeeinbringung ist in einfachster Weise durch Auslagerung in einem Ofen zu realisieren, es können aber auch Induktionserwärmung, Infrarotbestrahlung oder Laserschmelzen zum Einsatz kommen. Gegebenenfalls ist eine Schutzgasatmosphäre zu verwenden.

Verfahrensschritt (c)

Im dritten Verfahrensschritt wird dann das auf der Metalloberfläche befindliche Nanopulver auf thermischem Wege zu einem dichten, gut haftenden Überzug mit hoher Korrosionsschutzwirkung gesintert.

Die hierzu einzustellende Temperatur hängt von der Art des aufgetragenen Pulvers ab, sie muß über der Sintertemperatur liegen, welche neben der Art der Substanz auch von der Teilchengröße und gegebenenfalls von Mischungsverhältnissen verschiedener Pulver abhängig ist.

Die Wärmeeinbringung ist wiederum in einfachster Weise durch Auslagerung in einem Ofen zu realisieren, es können aber auch Induktionserwärmung, Infrarotbestrahlung oder Laserschmelzen zum Einsatz kommen. Wiederum ist gegebenenfalls eine Schutzgasatmosphäre zu verwenden.

Die Verfahrensschritte (b) und (c) können nacheinander in der selben Anlage durchgeführt werden.

Durch das oben beschriebene Verfahren wird eine dichte, gut haftende Korrosionsschutzschicht erzeugt, deren Eigenschaften, die insbesondere durch die Mikrostruktur bestimmt sind, vor allem auch durch eine variable Wahl der Behandlungsdauer bei den Verfahrensschritten (b) und (c) in gewünschter Weise eingestellt werden können. Dies bedeutet, daß hier u. a. die Reinheit und die Korngröße in der Schicht beeinflußt werden können. Die Behandlungsdauer ist vorzugsweise in einem Bereich von wenigen Minuten bis zu 24 h zu wählen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung korrosionsschützender Überzüge für Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß metallisches oder nichtmetallisch anorganisches nanoteiliges Pulver in einer organischen Matrix auf die Metalloberfläche aufgebracht wird, daß die organische Matrix auf thermischem Wege bei 300 bis 600°C entfernt wird, und daß das Nanopulver ebenfalls auf thermischem Wege bei 300 bis 900°C zu einer Schicht gesintert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche vor dem Auftragen der Suspension entfettet wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Matrix Paraffin oder eine andere höhermolekulare Substanz verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch verschiedener Nanopulver verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension durch Tauchen, Spritzen, Streichen oder Rakeln auf die Metalloberfläche aufgetragen wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeinbringung durch Auslagerung in einem Ofen, Induktionserwärmung, Infrarotbestrahlung oder Laserschmelzen erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung unter Schutzgas oder im Vakuum durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die resultierende Schichtdicke 50 nm bis 100 µm beträgt.
9. Korrosionsschutzschicht für metallische Werkstoffe, welche metallische oder/und nichtmetallisch-anorganische Substanzen umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht auf einem metallischen Substrat nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche aufgesintert ist.
10. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht eine Mikrostruktur aufweist, die im wesentlichen nanoteilige Körner umfaßt, vorzugsweise mit einer Korngröße kleiner 1000 nm höchst vorzugsweise kleiner 100 nm.

50

55

60

65